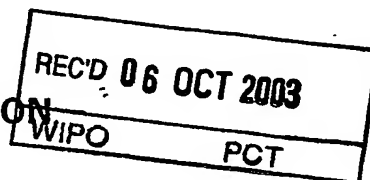


FR 03 / 0 1 9 7 2

10 / 519040
22 DEC 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 250399

REQUIS DATE 26 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 0207926 26 JUIN 2002		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02084			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxydes de cérium, de lanthane et d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 . 8 . 0 . 2 . 9 . 3 . 0 . 6 . 8	
Code APE-NAF			
Adresse		Z.I. , 26, rue Chef de Baie	
Rue			
Code postal et ville		17041 La Rochelle	
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES 26 JUIN 2002 DATE 75 INPI PARIS LIEU 0207926 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Répond à l'INPI DB 540 VI / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02084	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		1er janvier 2000	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.09	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Philippe DUBRUC		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDES DE
CERIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCÉDE
DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

5 La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxydes de cérium, de lanthane et d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des
10 catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de
15 zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

Il existe un besoin en catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à
20 des températures de plus en plus élevées et, pour cela, présentant une grande stabilité de leur surface spécifique.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à ce besoin.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de
25 zirconium et d'oxyde de cérium dans un rapport atomique $Zr/Ce > 1$, elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare autre que le cérium et le lanthane, et elle est caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 900°C puis 6 heures à 1000°C elle possède une surface spécifique d'au moins 70m²/g et d'au moins 55m²/g respectivement.

30 L'invention concerne aussi un procédé de préparation de la composition précédente et ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- on forme un mélange comprenant des composés de cérium, de lanthane et de la terre rare précitée et un sol d'un composé de zirconium;
- 35 - on met en présence ledit mélange avec une solution d'un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- on calcine le précipité ainsi obtenu.

Comme cela a été mentionné plus haut, la composition de l'invention présente des valeurs de surface spécifiques particulièrement élevées dans la gamme de 900°C à 1000°C.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple concret mais non limitatif destiné à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER -
10 EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface sont des calcinations sous air.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et
15 les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium et elles comprennent en outre des oxydes de trois autres éléments. Ces éléments sont le cérium, le lanthane et une troisième terre rare qui est différente du cérium et
20 du lanthane. Cette troisième terre rare peut être tout particulièrement le néodyme.

Les compositions de l'invention se caractérisent en outre par leur surface spécifique après calcination à des températures élevées. Cette surface reste à des valeurs élevées entre 900°C et 1000°C et qui sont respectivement d'au
25 moins 70m²/g après 6 heures de calcination à 900°C et d'au moins 55m²/g après 6 heures de calcination à 1000°C. A 900°C, après 6 heures de calcination, cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 75m²/g.

Ces valeurs importantes de surface se retrouvent à des températures encore plus élevées. Ainsi, après calcination 6 heures à 1100°C, les
30 compositions de l'invention peuvent présenter une surface spécifique d'au moins 20m²/g. Après calcination 6 heures à 1150°C, cette surface spécifique peut être d'au moins 10m²/g, plus particulièrement d'au moins 15m²/g.

Selon un mode de réalisation particulier les compositions de l'invention peuvent se présenter sous la forme d'une solution solide pure des oxydes de
35 cérium, de lanthane et de l'autre terre rare dans l'oxyde de zirconium. On entend par là que le cérium, le lanthane et l'autre terre rare sont présents totalement en solution solide dans le zirconium. Les spectres en diffraction RX de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières,

l'existence d'une phase unique clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou quadratique, traduisant ainsi l'incorporation du cérium, du lanthane et de l'autre terre rare dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Dans ce mode de réalisation la phase solution solide est stable. On entend par là qu'à l'issue des calcinations à 900°C mais aussi à 1000°C sur les durées précitées que les compositions de l'invention se présentent toujours sous cette phase unique. Par ailleurs, et selon un mode de réalisation plus particulier, elles peuvent conserver aussi cette structure de solution solide pure même après calcination 6 heures à 1100°C. En d'autres termes, on n'observe pas de démixtion dans la gamme de températures de 900°C à 1100°C.

Les teneurs des différents éléments dans les compositions peuvent varier. Ces teneurs sont exprimées ici et pour l'ensemble de la description en poids d'oxyde (ZrO_2 , CeO_2 , TR_2O_3 , TR désignant le lanthane et l'autre terre rare). Généralement, la teneur en zirconium est d'au moins 50%, plus particulièrement d'au moins 60% et encore plus particulièrement d'au moins 70%. Pour le cérium, cette teneur est généralement inférieure 50%, plus particulièrement d'au plus 40% et encore plus particulièrement d'au plus 25%. La teneur en lanthane est habituellement d'au plus 5% et elle peut être plus particulièrement comprise entre 1% et 3%. Enfin, cette teneur peut être d'au plus 15% pour la terre rare et elle peut être plus particulièrement comprise entre 3% et 10%. Dans le cas des compositions sous forme de solutions solides, les teneurs limites supérieures en lanthane et troisième terre rare ne sont en fait imposées que par la seule limite de solubilité de ces espèces dans l'oxyde de zirconium.

Une autre caractéristique des compositions de l'invention est qu'elles sont exemptes de soufre. On entend par là que la teneur en soufre est inférieure à 200ppm, de préférence inférieure à 100ppm. Cette teneur est exprimée en poids de sulfate (SO_4) par rapport à l'ensemble de la composition.

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être décrit.

La première étape de ce procédé consiste à former un mélange comprenant des composés de cérium, de lanthane et de la troisième terre rare d'une part et un sol d'un composé de zirconium d'autre part.

Ce mélange se fait habituellement en milieu aqueux.

Par sol on désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales, c'est à dire des dimensions comprises entre environ 1nm et environ 500nm, à base d'un composé de zirconium, ce composé étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté de zirconium, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites particules pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des chlorures ou des ammoniums. On notera que dans un tel sol, le zirconium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Le sol de départ peut être obtenu notamment par traitement thermique ou hydrolyse à chaud d'une solution d'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$). Ce traitement se fait généralement à une température d'au moins $80^{\circ}C$ et qui peut être comprise entre environ $100^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$, et de préférence entre $120^{\circ}C$ et $200^{\circ}C$, la concentration de la solution d'oxychlorure de zirconium étant de préférence comprise entre 0,1 et 3 moles/l, plus particulièrement entre 0,5 et 2 moles/l exprimée en ZrO_2 .

On peut utiliser notamment des sols de zirconium présentant une taille moyenne de colloïdes comprise entre 5 nm et 500 nm, et avantageusement comprise entre 10 et 200 nm (La taille ou diamètre hydrodynamique moyen est tel que déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans la revue Analytical Chemistry 53, n° 8, 1007 A, 1981).

A titre de composés de cérium, de lanthane et de terre rare utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, notamment du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que les nitrates conviennent particulièrement bien.

Les quantités de zirconium, de cérium, de lanthane et de terre rare dans le mélange doivent correspondre aux proportions stœchiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

La deuxième étape du procédé consiste à mettre en présence le mélange obtenu dans la première étape avec une solution d'un composé basique.

Comme composé basique on peut mentionner les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés

dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et de la solution, c'est à dire l'ordre d'introduction de ceux-ci n'est pas critique. Toutefois, cette mise en présence peut se faire en introduisant le mélange dans la solution du composé basique. Cette variante est préférable pour obtenir les compositions sous forme de solutions solides.

La mise en présence ou la réaction entre le mélange et la solution, notamment l'addition du mélange dans la solution du composé basique, peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Elle est de préférence conduite à température ambiante. Enfin, la réaction est réalisée dans des conditions telles que le pH du milieu formé soit d'au moins 7, plus particulièrement d'au moins 9.

L'étape suivante du procédé est l'étape de chauffage du précipité en milieu aqueux.

Ce chauffage peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après réaction avec le composé basique ou sur une suspension obtenue après séparation du précipité du milieu réactionnel, lavage éventuel et remise dans l'eau du précipité. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Le milieu est maintenu ainsi à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le chauffage peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

Le milieu soumis au chauffage est de préférence à pH basique.

Il est possible de faire plusieurs chauffages. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de chauffage et éventuellement un lavage puis effectuer un autre chauffage du milieu ainsi obtenu. Cet autre chauffage se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit formé, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus

faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination ~~menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice)~~ n'est bien évidemment pas exclue.

5 En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

 Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans le procédé étudié précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se
10 présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

 L'invention concerne aussi des systèmes catalytiques comprenant les compositions de l'invention. Pour de tels systèmes, ces compositions peuvent ainsi être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine
15 de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

20 Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par
25 mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

 Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses
30 réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres
35 composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante. De ce fait, l'invention concerne aussi un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique tel que décrit ci-dessus ou une composition selon l'invention et telle que décrite précédemment.

Un exemple va maintenant être donné.

EXEMPLE

Cet exemple concerne la synthèse d'un oxyde de composition $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ de proportions respectives en poids de 73,5/20/2,5/4.

Matières premières utilisées :

Les concentrations C sont exprimées en oxyde.

Solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	C=29,2%	d=1,718 g/cm ³
--	---------	---------------------------

Solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	C=29,1%	d=1,775 g/cm ³
--	---------	---------------------------

Solution de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	C=26,7%	d=1,682 g/cm ³
--	---------	---------------------------

NH_4OH à 20% (Prolabo)

ZrOCl_2 C=24,6% en ZrO_2

Préparation du sol de zirconium

On prépare tout d'abord une solution d'oxychlorure de zirconium C=24,6% en ZrO_2 . La solution est ensuite traitée dans un autoclave à 160°C pendant 8 heures sous agitation (80 tours/min). La suspension ainsi obtenue est centrifugée à 3500 tours/min puis peptisée (la teneur en oxyde de zirconium est de 38%).

Préparation de l'oxyde $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$

Le sol de zirconium ainsi synthétisé est dispersé dans 350ml d'eau et on lui ajoute l'ensemble des solutions de nitrate de cérium, lanthane et néodyme sous agitation pendant 10 minutes.

Parallèlement dans un réacteur d'une contenance de 1 litre on introduit 500 ml de la solution d'ammoniaque. On ajoute à cette solution avec un débit de 10 ml/min la suspension précédemment préparée. Le pH en fin d'ajout est égal à 10,5. Le précipité est centrifugé (v=4500tr/min) puis remis en

suspension dans 760 ml d'eau ammoniacquée à pH=10,5 et centrifugé de nouveau. L'opération est renouvelée trois fois. Le gâteau ainsi obtenu est remis en suspension dans 760 ml d'eau ammoniacquée et maintenu sous

agitation ($v=300$ tours/min) 2 heures à 150°C . Après refroidissement la suspension est centrifugée puis lavée en présence d'eau ammoniacquée (pH=10,5) dans les conditions décrites précédemment. Cette opération est renouvelée trois fois puis le gâteau obtenu est remis en suspension à une concentration de 100g/l en oxyde et atomisé au Buchi®. Les températures d'entrée et de sortie de l'air du Buchi® sont respectivement égales à 250°C et 110°C .

Le solide séché est ensuite calciné dans un four à moufle 4h à 900°C (vitesse de montée $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Surfaces spécifiques

On donne ci-dessous les surfaces du produit obtenu après calcination à différentes températures.

4h 900°C : $77 \text{ m}^2/\text{g}$, 10h 1000°C : $55 \text{ m}^2/\text{g}$, 10h 1100°C : $23 \text{ m}^2/\text{g}$, 10h 1150°C : $16 \text{ m}^2/\text{g}$, 10h 1200°C : $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le diagramme RX de la composition après calcination à 900°C et 1000°C montre que celle-ci est sous forme d'une solution solide correspondant à un oxyde de zirconium tétragonal.

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composition à base d'oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium dans un rapport atomique $Zr/Ce > 1$, et comprenant en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare autre que le cérium et le lanthane, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à $900^{\circ}C$ puis 6 heures à $1000^{\circ}C$ elle possède une surface spécifique d'au moins $70m^2/g$ et d'au moins $55m^2/g$ respectivement.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à $1100^{\circ}C$ elle possède une surface spécifique d'au moins $20m^2/g$.
- 15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à $1150^{\circ}C$ elle possède une surface spécifique d'au moins $10m^2/g$, plus particulièrement d'au moins $15m^2/g$.
- 20 4- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se présente, à l'issue de chacune des calcinations à $900^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$, sous la forme d'une solution solide pure des oxydes de cérium, de lanthane et de ladite terre rare dans l'oxyde de zirconium.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à $1100^{\circ}C$ elle se présente sous la forme d'une solution solide pure des oxydes de cérium, de lanthane et de ladite terre rare dans l'oxyde de zirconium.
- 30 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la terre rare est le néodyme.
- 35 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les teneurs en poids en oxydes sont d'au moins 50% pour le zirconium, inférieure à 50% pour l'oxyde de cérium, d'au plus 5% pour le lanthane et d'au plus 15% pour la terre rare.
- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de soufre.

9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- 5 - on forme un mélange comprenant des composés de cérium, de lanthane et de la terre rare précitée et un sol d'un composé de zirconium;
- on met en présence ledit mélange avec une solution d'un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- on calcine le précipité ainsi obtenu.

10

10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise un sol d'un composé de zirconium qui a été obtenu par traitement thermique d'une solution aqueuse d'un oxychlorure de zirconium.

15

11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé à une température d'au moins 80°C.

12- Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le chauffage du précipité est réalisé à une température d'au moins 100°C.

20

13- Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le chauffage du précipité est réalisé à pH basique.

25

14- Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la mise en présence du mélange précité avec la solution d'un composé basique se fait en introduisant ledit mélange dans cette solution.

15- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 8.

30

16- Procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique selon la revendication 15 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 8.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /2608

Vos références pour ce dossier
(facultatif)

R 02084

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

02 07926

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDES DE CERIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE
TERRE RARE, SON PROCÉDE DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS
Z.I. - 26, rue Chef de Baie
17041 La Rochelle

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom

HEDOUIN

Prénoms

Catherine

Adresse

Rue

1, rue des Jacinthes

Code postal et ville

60270

Gouvieux

Société d'appartenance (facultatif)

Nom

Prénoms

Adresse

Rue

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

Nom

Prénoms

Adresse

Rue

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

**DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)
Aubervilliers, le 27 juin 2003

Philippe DUBRUC

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.